

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/00, C04B 24/32 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/17263 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. März 2000 (30.03.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07103 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. September 1999 (23.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 43 730.7 24. September 1998 (24.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALBRECHT, Gerhard [DE/DE]; Jägerweg 7 a, D-83342 Tacherting (DE). WEICHMANN, Josef [DE/DE]; Brandhub 2, D-84568 Pleiskirchen (DE). WUTZ, Konrad [DE/DE]; Herzog-Ludwig-Strasse 77, D-83308 Trostberg (DE). BICHLER, Manfred [DE/DE]; Mühldorfer Strasse 144, D-84549 Engelsberg (DE). KERN, Alfred [DE/DE]; Ringstrasse 24, D-84558 Kirchweidach (DE). (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: STABILIZED WATER-SOLUBLE POLYMER POWDERS ON THE BASIS OF POLYOXY ALKYLENE GLYCOL CARBOXYLATES AND METHOD FOR PRODUCING SAME | | |
| (54) Bezeichnung: STABILISIERTE, WASSERLÖSLICHE POLYMERPULVER AUF BASIS VON POLYOXYALKYLENGLYKOL-CARBOXYLATEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG | | |
| (57) Abstract <p>The invention relates to stabilized water-soluble polymer powders on the basis of polyoxy alkylene glycol carboxylates, characterized in that they contain between 0.01 and 10 weight % of a stabilizer selected from the group of phenols, amines, phosphites, thio ethers and thio acids, the stabilizer having been added to the aqueous polymer solution in liquid or dissolved form before transformation into the powder form. The polymer powders thus protected against auto-ignition and oxidative degradation present unexpectedly high thermooxidative stability even when subjected to high temperatures and oxidizing influences (air, oxygen).</p> | | |
| (57) Zusammenfassung <p>Es werden stabilisierte, wasserlösliche Polymerpulver auf Basis von Polyoxoalkylenglykol-Carboxylaten beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,01 bis 10 Gew.-% eines Stabilisators ausgewählt aus der Gruppe Phenole, Amine, Phosphite, Thioether sowie Thiosäuren enthalten und wobei der Stabilisator in flüssiger oder gelöster Form der wässrigen Polymerlösung vor deren Überführung in die Pulverform zugesetzt wurde. Die auf diese Weise gegen Selbstentzündung und oxidativen Abbau geschützten Polymerpulver weisen eine unerwartet hohe thermooxidative Stabilität selbst dann noch auf, wenn sie hohen Temperaturen und oxidierenden Einflüssen (Luft, Sauerstoff) ausgesetzt sind.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

**Stabilisierte, wasserlösliche Polymerpulver auf Basis von
Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten und Verfahren zu deren
Herstellung**

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte, d. h. gegen Selbstentzündung und oxidativen Abbau geschützte wasserlösliche Polymerpulver auf der
10 Basis von Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Wasserlösliche Polymere auf der Basis von Oxyalkylenglykolen und Carbonsäurederivaten haben in der jüngsten Vergangenheit Zugang zu einer
15 Reihe von Anwendungen gefunden. Neben ihrem Einsatz als Dispersionsstabilisator bei der Herstellung wasserlöslicher Copolymere (WO 97/30094) werden sie unter anderem auch als stabilisierendes Agens (Schutzkolloid) bei der Bereitung verbackungsresistenter Dispersionspulver verwendet.

20

Vorzugsweise und in großen Mengen erfolgt ihr Einsatz jedoch als Fließmittel für hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk sowie calciumsulfatgebundene Baustoffe (EP-A 838 444), als Pigmentdispergiermittel im Bereich Lacke und Farben, als
25 Verarbeitungshilfsmittel für Tone und Porzellanschlicker in den Bereichen Keramik und Feuerfestmaterialien (DE-OS 43 00 239) sowie bei der Erdölgewinnung. Die strukturelle Variationsbreite derartiger Produkte reicht dabei von statistischen, alternierend, blockweise oder kammartig aufgebauten Copolymeren aus einem oxyalkylenglykolhaltigen
30 Strukturbaustein und einem Carbonsäuremonomer (wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure(anhydrid), Itaconsäure, Fumarsäure usw.) bis hin zu Pfropfcopolymeren o.g. Carbonsäuremonomere auf

Polyoxyalkylenglykolen bzw. deren Derivaten (Ether, Ester). Diese im weiteren als Polyalkylenglykol-Carboxylate bezeichneten Polymere können entweder als freie Säure oder in ihrer Salzform vorliegen.

5 Der Vorteil derartiger Copolymere zum Beispiel im Bereich Fließmittelanwendungen in der Bauindustrie liegt zum einen in der Möglichkeit, mit äußerst geringen Einsatzmengen eine langanhaltende Verarbeitbarkeit von zementären Baustoffmischungen zu erreichen (Transportbetonindustrie).

10

Zum anderen kann der Wasseranspruch dieser Mischungen so stark reduziert werden, daß hochfeste Betone herstellbar sind (Fertigteilherstellung). Die Produkte selbst sind frei von toxikologisch bedenklichen Bestandteilen, wie Formaldehyd, wodurch sie sich von
15 herkömmlichen Zementfließmitteln z. B. nach EP-A 214 412 oder DE-PS 16 71 017 unterscheiden. Für eine Reihe von Anwendungen ist es sinnvoll und wünschenswert, die o.g. wasserlöslichen Polymere in Form ihrer wäßrigen Zubereitungen bereitzustellen. Jedoch dann, wenn die Polymere als Additiv in werksseitig vorgefertigten Trockenmischungen eingesetzt werden sollen,
20 müssen die Produkte in fester, möglichst fein verteilter Form, also in Pulverform vorliegen.

25

Neben logistischen und ökonomischen Vorteilen, die Pulver gegenüber Lösungen auszeichnen, liegen die technischen Vorzüge eines Pulvers vor allem in der verbesserten Lagerstabilität und der Frostunempfindlichkeit.

30

Pulverförmige Polymere auf der Basis von Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten neigen jedoch zur Selbsterwärmung oder gar zur Selbstentzündung, insbesondere bei einer bedingt durch hohe
30 Mahlfineiten sehr großen spezifischen Oberfläche des Pulvers bzw. bei großen Lagermengen bspw. im Silo. Diese Tendenz stellt ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Hinzu kommt, daß auftretende höhere Temperaturen

sowie die Gegenwart von Luftsauerstoff die Wirksamkeit der Produkte bedingt durch thermooxidative Abbauprozesse der Oxyalkylenglykol-Struktureinheiten vermindern.

5 Die aus den Druckschriften US-PS 4 070 304, US-PS 4 444 676, DE-OS 2 557 619 und EP-PS 38 876 bekannten Stabilisatoren bzw. Antioxidantien umfassen sterisch gehinderte Phenole, Bisphenole, Dialkyldiphenylamine, Phenothiazine und substituierte Phosphite bzw. Gemische dieser Substanzklassen.

10

Die Wirksamkeit der Stabilisatoren hängt zum einen davon ab, welcher Substanzklasse die einzelnen Vertreter angehören, sie wird andererseits jedoch stark durch die Verträglichkeit mit dem zu stabilisierenden Substrat bestimmt.

15

Der Großteil der bekannten Stabilisatoren aus den o.g. Gruppen sind wasserunlöslich und eignen sich daher hervorragend zur Stabilisierung hydrophober Substrate, wie zum Beispiel von Dispersionspulvern auf der Basis von Vinylacetat, Vinylversat, Ethylen und 2-Ethylhexylacrylat (EP-
20 A 751 175). Auch zu reinen Substraten aus der Gruppe der Polyoxyalkylenglykole weisen o.g. wasserunlösliche Stabilisatoren - wie in der DE-OS 42 26 288 und DE-OS 43 00 892 beschrieben - eine ausgezeichnete Verträglichkeit auf. Sie werden daher mit Erfolg zur thermooxidativen Stabilisierung dieser Substanzklasse eingesetzt.

25

Probleme treten jedoch dann auf, wenn das zu stabilisierende Substrat bedingt durch extrem hydrophile Eigenschaften wie im Falle der beschriebenen Polyoxyalkylenglykol-Carboxylate mit hydrophoben Stabilisatoren nicht verträglich ist.

30

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche Polymerpulver auf Basis von Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten zu

entwickeln, die unter Verwendung herkömmlicher Stabilisatoren gegen Selbsterhitzung und thermooxidativen Zerfall stabilisiert sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß stabilisierte
5 Polyoxyalkylenglykol-Carboxylat-Pulver bereitgestellt werden, die eine für die Stabilisierung ausreichende Menge, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-% eines Stabilisators, bezogen auf das Gewicht des Polymerpulvers, ausgewählt aus der Gruppe Phenole, Amine, Phosphite, Thioether sowie Thiosäuren enthalten. Die stabilisierten Pulver sind erhältlich, indem man
10 den Stabilisator in flüssiger oder gelöster Form der wäßrigen Polymerlösung vor deren Überführung in die Pulverform zusetzt. Es hat sich hierbei überraschenderweise gezeigt, daß sich die hydrophilen Polyoxyalkylenglykol-Carboxylate auch mit Hilfe von hydrophoben Stabilisatoren in ausgezeichneter Weise stabilisieren lassen, so daß bei
15 Erwärmung einer Probe des Polymerpulvers auf 140°C für 24 h an Luft die Temperatur im Inneren der Probe 200°C nicht überschreitet.

Bei den zu stabilisierenden wasserlöslichen Polymerpulvern auf Basis von Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten handelt es sich um Produkte, die in der
20 Haupt- und/oder Seitenkette Oxyalkylenglykolgruppen und Carboxylgruppen enthalten. Hierbei können die Polymere aus Monomeren auf Basis von ungesättigten Carbonsäure(-Derivaten) und Oxyalkylenglykol-alkenylethern aufgebaut sein.

25 Desweiteren ist es möglich, daß die Polymere eine ungesättigte Carbonsäure als Hauptkette und über Estergruppen gebundene Polyalkylenoxid-Seitenketten enthalten. Als ungesättigte Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivate eignen sich insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie
30 Itaconsäureanhydrid. Die Polymere können hierbei linear, kurzkettenverzweigt, langkettenverzweigt oder auch leicht vernetzt sein und

in Kammform, Sternform, Hantelform und anderen morphologischen Formen vorliegen.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ohne weiteres möglich, daß die zu stabilisierenden Polymerpulver weitere einfach und/oder mehrfach ungesättigte Monomere auf Vinyl- und/oder Acrylatbasis enthalten, die zum Aufbau des Grundgerüsts oder der Seitenketten notwendig sind.

Beispiele hierfür sind Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Isobuten, Diisobuten, Cyclopentadien, Ethylen, Propylen, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Methylvinylether, Ethylvinylether, Allylsulfonsäure, Butadien, Acrylnitril und andere.

Beispiele für die erfindungsgemäß stabilisierten Polymere sind kammartig aufgebaute Polymere aus einer Methacrylsäure-Hauptkette und über Estergruppen gebundenen Polyalkylenoxid-Seitenketten, mit Methylpolyethylenglykol (teil-)veresterte Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymere, Allylpolyethylenglykol/Maleinsäure-Copolymere, Vinylpolyethylenglykol-/Maleinsäuremonoester-Copolymere, Pfropfcopolymere bestehend aus einem Polyethylen- bzw. Polypropylenglykol-Grundgerüst und Maleinsäureanhydrid- bzw. Acrylsäure-Seitenketten, die ihrerseits wiederum verestert bzw. teilverestert sein können, sowie Blockcopolymere aus Methacrylsäure und Ethylenglykol.

Zur Stabilisierung gegen Selbstentzündung sowie gegen den thermooxidativen Abbau der in Pulverform vorliegenden Polymere können Verbindungen auf Basis von Phenolen eingesetzt werden, die sich in folgende Verbindungsklassen einteilen lassen:

1. Alkylierte Monophenole mit einem oder mehreren Alkylresten von 1 bis 18 C-Atomen, wie z. B.
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert-butylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(β -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, o-tert-Butylphenol.
2. Alkylierte Hydrochinone mit einem oder mehreren Alkylresten von 1 bis 18 C-Atomen, wie z. B.
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Di-phenyl-4-octadecyloxyphenol.
3. Alkyliden-Bisphenole mit einem C₁-C₄ Alkylidenrest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, und/oder sterisch gehinderte Mehrkernphenole wie z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol),
2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-oder 5-isobutylphenol),
2,2'-Methylen-bis-(6- α -methylbenzyl)-4-nonylphenol,
2,2'-Methylen-bis-(6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol),
4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol),
4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol),
1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,
2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol,
1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecyl-mercaptobutan,
Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat],

3,8-Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien,
Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-
4-methyl-phenyl]-terephthalat,
2,2'-Isobutyliden-bis-(4,6-dimethyl-phenol),
5 4,4'-Butyliden-bis-(2-tert-butyl-5-methylphenol),
1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan.

4. Phenolische Benzylverbindungen wie z. B. 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethyl-benzol, Bis-(3,5-di-tert-butyl-
10 4-hydroxy-benzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-
mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-
dimethylbenzyl)dithio-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-
dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-
15 phosphonsäure-di-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-
phosphonsäure-monoethylester-Calciumsalz.

5. Phenol-Thiodiphenylether-Verbindungen wie z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-
butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-
20 tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol).

6. Acylaminophenole wie z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxy-
stearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-
25 carbaminsäure-octylester.

7. Phenolische Ester wie etwa Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-
hydroxyphenol)-propionsäure oder von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-
methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie
30 z. B. Methanol, Diethylenglycol, Octadecanol, Triethylenglycol, 1,6-
Hexandiol, Pentaerythrit, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethyl-
isocyanurat, Thiodiethylenglycol, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

8. Phenolische Amide wie etwa Amide von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin.

Als Stabilisatoren auf Amin-Basis werden insbesondere sekundäre oder tertiäre Amine mit aliphatischen, araliphatischen, aromatischen, cyclischen Resten oder N-Heterocyclen (wie z. B. ggf substituierte Phenothiazine, Benzothiazine oder Chinoline) verwendet. Beispiele hierfür sind:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2-)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl- β -phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxy-phenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,

1,2-Di-(phenylamino)-ethan, 1,2-Di-[2-methyl-phenyl]-amino]-ethan,
1,3-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid,
Di-[4-(1',3'-dimethylbutyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes
N-Phenyl-1-naphthylamin, Mischung aus mono- und dialkylierten
5 tert-Butyl-/tert-Octyldiphenylaminen,
2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin,
n-Allylphenothiazin,
styrolisiertes Diphenylamin, polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-
dihydrochinolin.

10

Aus der Reihe der Phosphite (Ester der phosphorigen Säure) können
Verbindungen mit aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen
Resten als Stabilisatoren eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind:
Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Triisobutylphosphit, Triphenylphosphit
15 und Tris[4-nonylphenyl]-phosphit.

15

Als Thioether haben sich Ester von Thiodiessigsäure oder
Thiodipropionsäure wie z. B. Di-lauryl-3,3'-thiodipropionat oder Distearyl-
3,3'-thiodipropionat als besonders geeignet erwiesen.

20

Aus der Reihe der Thiosäuren werden vorzugsweise Dithiocarbamin-
und/oder Dithiophosphorsäure bzw. deren Salze eingesetzt.

Die Stabilisatoren können sowohl einzeln als auch in Kombination eingesetzt
25 werden. Besonders bevorzugt verwendet werden sterisch gehinderte
Phenole und Amine sowie Phenothiazin.

25

Die erfindungsgemäßen Zugabemengen hängen von der Wirksamkeit des
Stabilisators ab und liegen in der Regel zwischen 0,01 und 10 Gew.-%
30 insbesondere zwischen 0,1 und 1 Gew.-% bezogen auf das Polymerpulver,
welches vorzugsweise eine Teilchengröße von 10 bis 100 μm aufweist.
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungs-

30

gemäßen Mischungen aus wasserlöslichem Polymerpulver und Stabilisator zusätzlich noch bis zu 5 Gew.-% einer wasserlöslichen Aminosulfonsäureverbindung, wie Amidosulfonsäure und/oder Taurin, in Form der freien Säure oder als Salz.

5

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß der Stabilisator in flüssiger oder gelöster Form der wäßrigen Polymerlösung vor deren Überführung in die Pulverform zugesetzt wird, weil der thermooxidative Stabilisierungseffekt erst dann wirksam wird.

10

Zur Emulgierung des Stabilisators in der wäßrigen Polymerlösung wird der Stabilisator entweder in flüssiger oder gelöster Form (bspw. in einem geeigneten organischen Lösemittel) der entsprechenden wäßrigen Polymerlösung zugesetzt, wobei sich eine Mikroemulsion aus Stabilisator und Polymerverbindung bildet und die feinteiligen Öltröpfchen des Stabilisators eine Teilchengröße von < 100 nm aufweisen.

15

Überraschenderweise gelingt die Bildung dieser Mikroemulsion auch ohne weitere Zusätze in Form von Tensiden oder Schutzkolloiden und auch ohne die Anwendung scherintensiver Dispergiervorgänge.

20

Um die Mikroemulsion bestehend aus Stabilisator und Polymerverbindung in die Pulverform überzuführen, ist es notwendig, die flüssige Phase bestehend aus Wasser und ggf. organischem Lösemittel zu entfernen, was mit den üblichen Methoden, wie z. B. Sprühtrocknung ohne weiteres erfolgen kann.

25

Es hat sich hierbei als besonders vorteilhaft erwiesen, daß der pH-Wert der wäßrigen Polymerlösung vor der Überführung in die Pulverform auf einen pH-Wert von 6 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9, eingestellt wird. Die wäßrige Polymerlösung weist hierbei vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-% auf. Mit Hilfe dieses Emulgierungsschrittes ist es möglich, die

30

wasserlöslichen Polymerpulver auf Basis von Polyoxyalkenylglykol-Carboxylaten auch mit hydrophoben Verbindungen zu stabilisieren, wobei Polymerpulver und Stabilisator durch adsorptive Wechselwirkungen in ein extrem feinteiliges kolloidales System übergeführt werden. Hierbei werden
5 die mit Polyelektrolyt-Molekülen belegten Kolloidteilchen elektrostatisch (Carboxylgruppen) sowie sterisch (Polyoxyalkenylglykolgruppen) derart stabilisiert, daß ein thermodynamisch bevorzugter Zustand erreicht wird.

Die durch die Feinteiligkeit des Stabilisators resultierende hohe Oberfläche
10 führt weiterhin dazu, daß jedes Molekül des zu stabilisierenden Substrates erreicht wird, woraus sich eine ausgezeichnete Effektivität ableitet.

Die erfindungsgemäß gegen Selbstentzündung und oxidativen Abbau geschützten Polymerpulver weisen somit eine unerwartet hohe
15 thermooxidative Stabilität selbst dann noch auf, wenn sie hohen Temperaturen und oxidierenden Einflüssen (Luft, Sauerstoff) ausgesetzt sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

5 In einem Becherglas wurden 200 g einer 36 Gew.-%igen Lösung eines statistisch aufgebauten als Calciumsalz vorliegenden Copolymerisates aus 75 Molprozent Methacrylsäure und 25 Molprozent eines Esters aus Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol des mittleren Molekulargewichts 1100 g/Mol bei Raumtemperatur vorgelegt. Die Lösung,
10 die einen pH-Wert von 7,2 aufwies, wurde anschließend unter Rühren mit 0,36 g eines Stabilisators basierend auf einem styrolysierten Diphenylamin mit der Handelsbezeichnung ADDITIN RC 7135 versetzt. Es wurde eine stabile Emulsion erhalten, die mit 200 g Wasser verdünnt wurde und in einem Laborsprühtrockner der Firma NIRO-Atomizer in ein Pulver überführt wurde
15 (Eingangstemperatur 180°C, Austrittstemperatur 105°C). Das erhaltene Pulver wurde mit 0,30 g hochdisperser Kieselsäure behandelt, um es in eine rieselfähige Form zu überführen. Nach Absiebung agglomerierter Partikel durch ein 80 μm -Sieb wurde ein weißes Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 28 μm (Luftstrahlsiebanalyse) erhalten.

20

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch erfolgte die Sprühtrocknung ohne den Zusatz des Stabilisators ADDITIN RC 7135. Der mittlere
25 Teilchendurchmesser des erhaltenen weißen Pulvers betrug 32 μm .

Vergleichsbeispiel 2

Das im Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Pulver wurde nachträglich mit 0,35 g
30 ADDITIN RC 7135 versetzt und anschließend für 36 Stunden auf dem Walzenstuhl gemischt. Der mittlere Teilchendurchmesser des verbleibenden Pulvers lag bei 25 μm .

Die Charakterisierung der Pulver hinsichtlich ihres Entzündungsverhaltens erfolgte gemäß der "Testkriterien und Testverfahren zur Einstufung von gefährlichen Stoffen der Gefahrgutklassen 4.1, 4.2, 4.3 und 5.1 " (K.O. Storck Verlag, Hamburg):

5

Klasse 4.1 Entzündbare feste Stoffe

Klasse 4.2 Selbstentzündliche Stoffe

Klasse 4.3 Stoffe, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase bilden

Klasse 5.1 Entzündend (oxidierend) wirkende Stoffe

10

Damit eine Einstufung in die Klasse 4.1 erreicht werden kann, muß sichergestellt sein, daß bei einer Langzeiterwärmung einer Pulvermenge von 1 l (Schüttvolumen, entsprechend 600-700 g) in einem würfelförmigen Drahtnetz von 10 cm Kantenlänge (Bowes-Cameron-Korb) über 24 h bei 15 140°C (Innentemperatur) keine Selbstentzündung eintritt und die Temperatur im Innern der Probe nach 24 h Lagerung 200°C nicht überschreitet. Sind diese Kriterien nicht erfüllt, erfolgt die Einstufung in eine der Klassen 4.2, 4.3 oder 5.1, was den sicherheitstechnischen Aufwand bei der Herstellung, Lagerung, Inverkehrbringung und Handhabung so stark erhöht, daß 20 eine Kommerzialisierbarkeit in Frage gestellt ist.

Zur Durchführung der Tests wird ein Drahtkorb mit Probenbehälter mit dem zu prüfenden Polymerpulver gefüllt. Der Behälter wird mehrmals leicht aufgestoßen und nach dem Absetzen des Pulvers wieder aufgefüllt. Zuletzt 25 wird das überstehende Material abgestreift. Anschließend wird der mit Prüfschubstanz vollständig gefüllte Drahtkorb in einen auf 140°C vorgeheizten Trockenschrank gestellt und im Zentrum des Schubstanzwürfels ein Thermoelement plaziert. Ein zweites Thermoelement wird in eine Graphitvergleichsschubstanz, die sich in einem DEWAR-Gefäß befindet, 30 angeordnet. Beide Temperaturen werden über eine Zeit von 24 h kontinuierlich mit Hilfe des Meßwerterfassungssystems SIPCON erfaßt und graphisch ausgewertet.

Während in dem nach Beispiel 1 hergestellten Polymerpulver über die gesamte 24stündige Prüfzeit eine konstante Temperatur von 140°C gemessen wird, überschreitet das Pulver gemäß Vergleichsbeispiel 1 bereits nach 3,7 Stunden die 200°C-Grenze und erhitzt sich innerhalb kurzer Zeit unter thermooxidativer Zersetzung auf 464°C.

Vergleichsbeispiel 2: Überschreitung der 200 °C-Grenze nach 6,8 Stunden

$$(T_{\max} = 430^{\circ}\text{C})$$

10

Während also das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisierte Polyethercarboxylat in die Klasse 4.1 der Gefahrgutverordnung einzustufen ist, sind Produkte gemäß Vergleichsbeispiele 1 und 2 in die Gruppe der selbstentzündlichen Stoffe (Klasse 4.2) einzuordnen.

15

Beispiele 2 bis 10

Zu der im Beispiel 1 beschriebenen 35 Gew.-%igen Polymerlösung wurden jeweils 0,60 Gew.-% (auf den polymeren Feststoff bezogen) der folgenden Stabilisatoren emulgiert (Tabelle 1).

20

Tabelle 1

| Beispiel | Stabilisator | maximale Probetemperatur (°C) (24h-Lagerung bei 140°C) |
|----------|-------------------------------|---|
| 2 | LOWINOX BHT ¹⁾ | 186 |
| 3 | LOWINOX AH25 ²⁾ | 181 |
| 4 | ADDITIN RC 7115 ³⁾ | 172 |
| 5 | LOWINOX 44 S 36 ⁴⁾ | 159 |
| 6 | IRGANOX P 1010 ⁵⁾ | 142 |
| 7 | VULKANOX OCD ⁶⁾ | 140 |
| 8 | Phenothiazin | 143 |
| 9 | IRGANOX PS 802 ⁷⁾ | 154 |

25

30

| Beispiel | Stabilisator | maximale Probetemperatur (°C) (24h-Lagerung bei 140°C) |
|----------|-----------------------------|---|
| 10 | HOSTANOX OSP1 ⁸⁾ | 140 |
| VERGL. 3 | ohne Zusatz | 464 |

1) 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol (Great Lakes)

5 2) 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon (Great Lakes)

3) 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol) (Rhein Chemie)

4) 4,4'-Thio-bis-(2-tert-butyl-5-methylphenol) (Great Lakes)

5) Pentaerythrityl-tetrakis-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-
propionat (Ciba)

10 6) octyliertes Diphenylamin (Bayer)

7) Di-stearyl-3,3'-thiodipropionat (Ciba)

8) Tris-[2-tert-butyl-4-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butyl)-phenylmercapto-
5-methylphenyl]-phosphit (Clariant)

15 Es wird in keinem Fall der erfindungsgemäß stabilisierten Gemische die
kritische Temperaturschwelle von 200°C überschritten.

Beispiele 11 bis 20:

20 Die in den Beispielen 1 bis 10 eingesetzten Stabilisatoren wurden gemäß
dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zur Stabilisierung der in den
folgenden Beispielen angegebenen Polymere verwendet (Tabelle 2):

Tabelle 2

| Beispiel | Polymer ¹⁾ | Stabilisator | Maximale Probetemperatur (°C) 24h-Lagerung bei 140°C) |
|----------|-----------------------|-------------------------------|---|
| 11 | A | ADDITIN TC 7135 ²⁾ | 140 |
| 12 | B | ADDITIN RC 7135 ²⁾ | 141 |
| 13 | C | ADDITIN RC 7135 ²⁾ | 140 |
| 14 | D | ADDITIN RC 7135 ²⁾ | 139 |
| 15 | A | LOWINOX 44 S 36 ³⁾ | 163 |
| 16 | B | Phenothiazin | 149 |
| 17 | C | IRGANOX PS 802 ⁴⁾ | 142 |
| 18 | D | ADDITIN RC 7115 ⁵⁾ | 164 |
| 19 | A | ADDITIN RC 7115 ⁶⁾ | 148 |
| 20 | A | Phenothiazin | 142 |

¹⁾ Polymercharakteristik (Produkte lagen als Na-Salz vor):

A: zu 50Mol-% mit Methylpolyethylenglykol-1100 teilverestertes
1 : 1 -Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (M_n =
19 000 g/Mol)

B: 1 : 1 - Copolymer aus Methylpolyethylenglykol-1100-mono-
vinylether und Maleinsäureanhydrid (M_n = 23 000 g/Mol)

C: 1 : 1 - Copolymer aus Allylpolyethylenglykol-1100 und Malein-
säureanhydrid (M_n = 13 000 g/Mol)

D: zu 50 Mol-% teilverestertes Pfropfcopolymer aus Methyl-
polyethylenglykol-500 und Maleinsäureanhydrid (Molverhältnis
1 : 1,8)

²⁾ styrolisiertes Diphenylamin (Rhein Chemie)

³⁾ vgl. Tabelle 1

⁴⁾ vgl. Tabelle 1

⁵⁾ vgl. Tabelle 1

⁶⁾ zusätzlicher Einsatz von 0,26 % (Gewicht bzgl. polymerer Feststoff)
Taurin-Na-Salz

Ohne Zusatz von Stabilisatoren wurden für die Polymere A bis D folgende Ergebnisse erhalten (Tabelle 3):

Tabelle 3:

| Beispiel | Polymer ¹⁾ | maximale Probertemperatur (°C) (24h-Lagerung bei 140°C) |
|-------------|-----------------------|--|
| Vergleich 4 | A | 416 |
| Vergleich 5 | B | 458 |
| Vergleich 6 | C | 452 |
| Vergleich 7 | D | 469 |

¹⁾ Polymercharakteristik: vgl. Tabelle 2

Ansprüche

1. Stabilisierte, wasserlösliche Polymerpulver auf Basis von
5 Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine für die Stabilisierung ausreichende Menge eines
Stabilisators ausgewählt aus der Gruppe Phenole, Amine, Phosphite,
Thioether sowie Thiosäuren enthalten, und durch Zusetzen des
10 Stabilisators in flüssiger oder gelöster Form zur wässrigen
Polymerlösung vor deren Überführung in die Pulverform erhältlich
sind.
2. Polymerpulver nach Anspruch 1,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Polymere aus Monomeren auf Basis von ungesättigten
Carbonsäuren bzw. deren Derivaten und Oxyalkenylglykol-
alkenylethern aufgebaut sind.
- 20 3. Polymerpulver nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Polymere eine ungesättigte Carbonsäure als Hauptkette und
über Estergruppen gebundene Polyalkylenoxid-Seitenketten enthalten.
- 25 4. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Polymere weitere Monomere auf Vinyl- und/oder Acrylatbasis
enthalten.

5. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Menge des Stabilisators 0,01 bis 10 Gew.-% und
insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Polymerpulver
beträgt.
6. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator ein alkyliertes Monophenol mit einem oder
mehreren Alkylresten von 1 bis 18 C-Atomen umfaßt.
7. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator ein alkyliertes Hydrochinon mit einem oder
mehreren Alkylresten von 1 bis 18 C-Atomen umfaßt.
8. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator ein Alkyliden-Bisphenol mit einem C₁₋₄-
Alkylidenrest und/oder ein sterisch gehindertes Mehrkernphenol
umfaßt.
9. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator eine phenolische Benzylverbindung umfaßt.
10. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator eine Phenol-Thiodiphenylether-Verbindung
umfaßt.

11. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator ein Acylaminophenol umfaßt.
- 5 12. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator einen Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure oder β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure umfaßt.
- 10 13. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator ein Amid von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure umfaßt.
- 15 14. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator ein sekundäres oder tertiäres Amin mit aliphatischen, araliphatischen, aromatischen und/oder cyclischen
20 Resten oder einen N-Heterocyclus umfaßt.
15. Polymerpulver nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß der N-Heterocyclus aus ggf. substituierten Phenothiazinen,
25 Benzothiazinen und/oder Chinolinen ausgewählt ist.
16. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator ein Phosphit mit aliphatischen, araliphatischen
30 und/oder aromatischen Resten umfaßt.

17. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator auf Basis eines Thioethers einen Ester von
Thiodiessigsäure und/oder Thiodipropionsäure umfaßt.
- 5
18. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator eine Thiosäure, ausgewählt aus der Gruppe
Dithiocarbaminsäure, Dithiophosphorsäure und/oder deren Salzen
umfaßt.
- 10
19. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine Teilchengröße von 10 bis 100 μm aufweisen.
- 15
20. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich bis zu 5 Gew.-% einer wasserlöslichen
Aminosulfonsäure-Verbindung enthalten.
- 20
21. Polymerpulver nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Aminosulfonsäure-Verbindung aus Amidosulfonsäure
und/oder Taurin in Form der freien Säure oder als Salz ausgewählt ist.
- 25
22. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß bei Erwärmung einer Probe des Pulvers auf 140°C für 24 h die
Temperatur im Inneren der Probe 200°C nicht überschreitet.
- 30

23. Verfahren zur Herstellung der Polymerpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 22,

dadurch gekennzeichnet,

daß man

- 5 (a) einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe Phenole, Amine, Phosphite, Thioether sowie Thiosäuren in einer für die Stabilisierung ausreichenden Menge in flüssiger oder gelöster Form einer wässrigen Lösung eines Polymers auf Basis von Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten zur Bildung einer
- 10 Mikroemulsion zusetzt und anschließend
- (b) das Polymer durch Entfernung der flüssigen Phase in die Pulverform überführt.

24. Verfahren nach Anspruch 23,

15 **dadurch gekennzeichnet,**

daß man die wässrige Polymerlösung vor der Überführung in die Pulverform auf einen pH-Wert von 6 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9, einstellt.

20 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 und 24,

dadurch gekennzeichnet,

daß die wässrige Polymerlösung einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-% aufweist.

25 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Entfernung der flüssigen Phase durch Trocknung, insbesondere Sprühtrocknung, erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/EP 99/07103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/00 C04B24/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|---------------------------------|
| Y | DE 44 21 722 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 4 January 1996 (1996-01-04) examples | 1-5, 7, 14, 20, 21, 23-26 |
| Y | GB 949 992 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) 19 February 1964 (1964-02-19) page 1, column 2, line 76-84; tables | 1-5, 7, 14, 20, 21, 23-26 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2000

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. Application No

PCT/EP 99/07103

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 4421722 A | 04-01-1996 | NONE | |
| GB 949992 A | | DE 1162561 B | |
| | | FR 1293929 A | 19-10-1962 |
| | | US 3324078 A | 06-06-1967 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

... .. Aktenzeichen

PCT/EP 99/07103

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/00 C04B24/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08B C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------------------|
| Y | DE 44 21 722 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 4. Januar 1996 (1996-01-04) Beispiele | 1-5, 7, 14, 20, 21, 23-26 |
| Y | GB 949 992 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) 19. Februar 1964 (1964-02-19) Seite 1, Spalte 2, Zeile 76-84; Tabellen | 1-5, 7, 14, 20, 21, 23-26 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 99/07103

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 4421722 A | 04-01-1996 | KEINE | |
| GB 949992 A | | DE 1162561 B | |
| | | FR 1293929 A | 19-10-1962 |
| | | US 3324078 A | 06-06-1967 |